

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2003-154276

(P2003-154276A)

(43)公開日 平成15年5月27日 (2003.5.27)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード(参考)
B 01 J 31/02	103	B 01 J 31/02	103Z 4G069
C 07 C 2/08		C 07 C 2/08	4H006
5/25		5/25	4H039
9/21		9/21	
11/02		11/02	

審査請求 未請求 請求項の数43 OL (全14頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願2002-256703(P2002-256703)	(71)出願人	59100/826 アンスティテュ フランセ デュ ペトロ ール INSTITUT FRANCAIS D U PETROL フランス国92500リュエイユマルメゾン、 アブニユ・ド・ボワブレオ、1エ4
(22)出願日	平成14年9月2日 (2002.9.2)	(72)発明者	エレーヌ オリヴィエ ブルビグ フランス国 リイル マルメゾン ブラス デ ザーンブレショニスト 9
(31)優先権主張番号	0111398	(74)代理人	100060874 弁理士 岸本 瑛之助 (外2名)
(32)優先日	平成13年8月31日 (2001.8.31)		
(33)優先権主張国	フランス (FR)		
(31)優先権主張番号	0207454		
(32)優先日	平成14年6月17日 (2002.6.17)		
(33)優先権主張国	フランス (FR)		
(31)優先権主張番号	0209920		
(32)優先日	平成14年8月5日 (2002.8.5)		
(33)優先権主張国	フランス (FR)		

最終頁に続く

(54)【発明の名称】触媒および溶媒の組成物、並びにこの組成物を用いる触媒方法

(57)【要約】

【課題】触媒および溶媒の組成物、並びにこの組成物を用いる触媒方法を提供する。

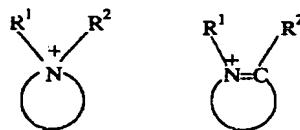
【解決手段】一般式 $Q^+ A^-$ (式中、 Q^+ は有機カチオンであり、 A^- はアニオンである) のイオン特性を有する非水性液体媒質中に溶解された、HBで表される少なくとも1つのブロンステッド酸を含むことを特徴とする組成物であって、該組成物において、AおよびBが同じ化学的性質を有する場合、イオン液に対するブロンステッド酸のモル比が1/1未満であることを特徴とする、触媒組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式 $Q^+ A^-$ (式中、 Q^+ は有機カチオンであり、 A^- はアニオンである) のイオン特性を有する非水性液体媒質中に溶解された、 H B で表される少なくとも 1 つのプロンステッド酸を含むことを特徴とする組成物であって、該組成物において、 A および B が同じ化学的性質を有する場合、イオン液に対するプロンステッド酸のモル比が 1/1 未満であることを特徴とする、触媒組成物。

【請求項2】 一般式 $Q^+ A^-$ において、アニオン A^- が、テトラフルオロボレート、テトラアルキルボレート、ヘキサフルオロホスフェート、ヘキサフルオロアンチモネート、アルキルスルホネート、パーフルオロアルキルスルホネート、フルオロスルホネート、スルホネート、ホスフェート、パーフルオロアセテート、パーフルオロアルキルスルホンアミド、フルオロスルホンアミド、パーフルオロアルキルスルホメチド (sulfomethide) およびカルボラン (carborane) のアニオンから選ばれることを特徴とする、請求項1記載の触媒組成物。

【請求項3】 一般式 $Q^+ A^-$ において、 Q^+ が、第4



(式中、環は、原子数 4 ~ 10、好ましくは原子数 5 ~ 6 で構成され、 R^1 および R^2 は、上記のように定義される) を有する、窒素および/または燐の原子数 1、2 または 3 を有する窒素含有複素環または燐含有複素環に誘導される第4アンモニウムカチオンおよび/または第4ホスホニウムカチオンと、

・一般式：

$R^1 R^2 + N = C R^3 - R^5 - R^3 C = N + R^1 R^2$
 $R^1 R^2 + P = C R^3 - R^5 - R^3 C = P + R^1 R^2$
 (式中、 R^1 、 R^2 および R^3 は、同一または異なって、上記のように定義され、 R^5 は、アルキレン残基またはフェニレン残基である) のうちのいずれか 1 つの式に一致する第4アンモニウムカチオンおよび/または第4ホスホニウムカチオンとから選ばれることを特徴とする、請求項3記載の触媒組成物。

【請求項5】 第4アンモニウムカチオンおよび/または第4ホスホニウムカチオンが、 N-ブチルビリジニウム、 N-エチルビリジニウム、 3-ブチル-1-メチルイミダゾリウム、 ジエチルピラゾリウム、 3-エチル-1-メチルイミダゾリウム、 ピリジニウム、 トリメチルフェニルアンモニウム、 テトラブチルホスホニウムおよびメチルエチルビロリジニウムからなる群から選ばれることを特徴とする、請求項4記載の触媒組成物。

【請求項6】 トリアルキルスルホニウムカチオンが、一般式 $SR^1 R^2 R^3 +$ (式中、 R^1 、 R^2 および R^3

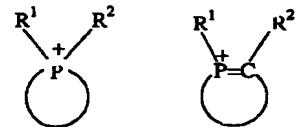
アンモニウムおよび/または第4ホスホニウムおよび/またはトリアルキルスルホニウムであり、 A^- が、低温すなわち 150°C 以下で液体塩を形成しうる、非配位子であるとして公知のあらゆるアニオンであることを特徴とする、請求項1または2記載の触媒組成物。

【請求項4】 第4アンモニウムカチオンおよび/または第4ホスホニウムカチオンが、

・一般式 $NR^1 R^2 R^3 R^4 +$ および $PR^1 R^2 R^3 R^4 +$ のうちのいずれか 1 つの式に一致するか、あるいは一般式 $R^1 R^2 N = C R^3 R^4 +$ および $R^1 R^2 P = C R^3 R^4 +$ のうちのいずれか 1 つの式に一致する第4アンモニウムカチオンおよび/または第4ホスホニウムカチオン (式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 は、同一または異なって、水素原子 (ただし $NR^1 R^2 R^3 R^4 +$ については、カチオン NH_4^+ を除く) 、好ましくは水素原子である唯一の置換基であるか、または炭素原子数 1 ~ 12 を有する炭化水素残基である) と、

・一般式

【化1】



は、同一または異なって、炭素原子数 1 ~ 12 を有する炭化水素残基である) に一致することを特徴とする、請求項3記載の触媒組成物。

【請求項7】 イオン液が、ヘキサフルオロ燐酸-N-ブチルビリジニウム、テトラフルオロホウ酸-N-エチルビリジニウム、ヘキサフルオロアンチモン酸-3-ブチル-1-メチルイミダゾリウム、ヘキサフルオロ燐酸-3-ブチル-1-メチルイミダゾリウム、トリフルオロメチルスルホン酸-3-ブチル-1-メチルイミダゾリウム、フルオロスルホン酸ビリジニウム、ヘキサフルオロ燐酸トリメチルフェニルアンモニウム、ビストリフルオロメチルスルホニルアミド-3-ブチル-1-メチルイミダゾリウム、ビストリフルオロメチルスルホニルアミドトリエチルスルホニウム、ビストリフルオロメチルスルホニルアミドトリブチルヘキシルアンモニウム、トリフルオロ酢酸-3-ブチル-1-メチルイミダゾリウムおよびビストリフルオロメチルスルホニルアミド-3-ブチル-1,2-ジメチルイミダゾリウムから選ばれることを特徴とする、請求項1 ~ 6 のうちのいずれか 1 項記載の触媒組成物。

【請求項8】 プロンステッド酸のアニオン B が、テトラフルオロボレート、テトラアルキルボレート、ヘキサフルオロホスフェート、ヘキサフルオロアンチモネート、アルキルスルホネート、パーフルオロアルキルスルホネート、フルオロスルホネート、スルホネート、ホス

フェート、パーフルオロアセテート、パーフルオロアルキルスルホニアミド、フルオロスルホニアミド、パーフルオロアルキルスルホメチド (sulfomethide) およびカルボラン (carborane) のアニオンから選ばれることを特徴とする、請求項1～7のうちのいずれか1項記載の触媒組成物。

【請求項9】 使用されるブロンステッド酸の式中、Bがイオン液中に存在するアニオンA⁻と同じ化学的性質を有するアニオンであり、イオン液に対するブロンステッド酸のモル比が0.001/1～1/1であることを特徴とする、請求項1～8のうちのいずれか1項記載の触媒組成物。

【請求項10】 使用されるブロンステッド酸の式中、BがAとは異なり、イオン液に対するブロンステッド酸のモル比が0.001/1～30/1であることを特徴とする、請求項1～8のうちのいずれか1項記載の触媒組成物。

【請求項11】 さらにイオン液中に可溶性である少なくとも1つのルイス酸を含むことを特徴とする、請求項1～10のうちのいずれか1項記載の触媒組成物。

【請求項12】 前記ルイス酸が、トリス-トリフルオロメチルスルホン酸スカンジウム、トリス-トリフルオロメチルスルホン酸イッテルビウム、トリス(ビスト-トリフルオロメタンスルホニルアミド)スカンジウム、三塩化アルミニウム、四塩化ジルコニウム、三塩化チタン、トリフェニルホウ素、三フッ化ホウ素および五フッ化アンチモンから選ばれることを特徴とする、請求項1～1記載の触媒組成物。

【請求項13】 イオン液中の前記ルイス酸の濃度が、イオン液1リットル当たりルイス酸化合物の1～500ミリモルであることを特徴とする、請求項1～1または1～2記載の触媒組成物。

【請求項14】 請求項1～13のうちのいずれか1項記載の触媒組成物を作用させることを特徴とする、酸触媒方法。

【請求項15】 温度-50℃から+200℃で行われることを特徴とする、請求項1～4記載の酸触媒方法。

【請求項16】 オレフィンによる芳香族炭化水素のアルキル化方法からなることを特徴とする、請求項1～4または1～5記載の酸触媒方法。

【請求項17】 オレフィンが炭素原子数2～20を有することを特徴とする、請求項1～6記載の芳香族炭化水素のアルキル化方法。

【請求項18】 オレフィンおよび芳香族炭化水素のモル比が、0.05/1～100/1であることを特徴とする、請求項1～6または1～7記載の芳香族炭化水素のアルキル化方法。

【請求項19】 蒸気相の存在下または不存在下に、自己発生圧力または100MPaまでの圧力で行われることを特徴とする、請求項1～6または1～8のうちのいずれか1

項記載の芳香族炭化水素のアルキル化方法。

【請求項20】 さらに触媒組成物が、少なくとも1つのルイス酸を含むことを特徴とする、請求項1～6～19のうちのいずれか1項記載の芳香族炭化水素のアルキル化方法。

【請求項21】 イソブテンの二量化方法からなることを特徴とする、請求項1～4または1～5記載の酸触媒方法。

【請求項22】 イオン液Q⁺ A⁻に対するブロンステッド酸HBのモル比が、0.001/1～0.1/1であることを特徴とする、請求項2～1記載のイソブテンの二量化方法。

【請求項23】 二量化反応が、アルコールまたはエーテルの存在下に行われることを特徴とする、請求項2～1または2～2記載のイソブテンの二量化方法。

【請求項24】 反応性蒸留技術によって行われることを特徴とする、請求項2～1～2～3のうちのいずれか1項記載のイソブテンの二量化方法。

【請求項25】 ついで、得られた生成物が、水素化、ヒドロホルミル化、酸化、エーテル化、エポキシ化または水和反応によって変換されることを特徴とする、請求項2～1～2～4のうちのいずれか1項記載のイソブテンの二量化方法。

【請求項26】 オレフィンのオリゴマー化方法からなることを特徴とする、請求項1～4または1～5記載の酸触媒方法。

【請求項27】 イオン液に対するブロンステッド酸のモル比が、0.1/1～1/1であることを特徴とする、請求項2～6記載のオレフィンのオリゴマー化方法。

【請求項28】 さらに触媒組成物が、少なくとも1つのルイス酸を含むことを特徴とする、請求項2～6または2～7記載のオレフィンのオリゴマー化方法。

【請求項29】 少なくとも1つのオレフィンとイソパラフィンとのアルキル化反応によるパラフィン系炭化水素の製造方法からなることを特徴とする、請求項1～4または1～5記載の酸触媒方法。

【請求項30】 イソパラフィンが、イソブタン、2-メチルブタン、2-メチルペンタンまたは3-メチルペンタンであり、オレフィンが、エチレン、プロピレン、n-ブテン、イソブテン、n-ペンテンまたはイソペンテンであり、イソパラフィンおよびオレフィンのモル比が2/1～100/1であることを特徴とする、請求項2～9記載の少なくとも1つのオレフィンとイソパラフィンとのアルキル化方法。

【請求項31】 使用されるブロンステッド酸の式中、Bがイオン液中に存在するAの化学的性質とは異なる化学的性質のアニオンであり、イオン液に対するブロンステッド酸のモル比が1/1～30/1であることを特徴とする、請求項2～9または3～0記載の少なくとも1つのオレフィンとイソパラフィンとのアルキル化方法。

【請求項32】 さらに触媒組成物が、少なくとも1つのルイス酸を含むことを特徴とする、請求項29～31のうちのいずれか1項記載の少なくとも1つのオレフィンとイソパラフィンとのアルキル化方法。

【請求項33】 反応温度が-20℃から+30℃であることを特徴とする、請求項29～32のうちのいずれか1項記載の少なくとも1つのオレフィンとイソパラフィンとのアルキル化方法。

【請求項34】 n-パラフィンのイソパラフィンへの異性化方法からなることを特徴とする、請求項14または15記載の酸触媒方法。

【請求項35】 n-オレフィンのイソオレフィンへの異性化方法からなることを特徴とする、請求項14または15記載の酸触媒方法。

【請求項36】 オレフィンの二重結合の異性化方法からなることを特徴とする、請求項14または15記載の酸触媒方法。

【請求項37】 炭素原子数4～30を有する少なくとも1つのオレフィンを処理することを特徴とする、請求項36記載のオレフィンの二重結合の異性化方法。

【請求項38】 使用されるプロンステッド酸の式中、Bがイオン液中に存在するアニオンA⁻と同じ化学的性質のアニオンであり、イオン液に対するプロンステッド酸のモル比が0.001～1/1であることを特徴とする、請求項36または37記載のオレフィンの二重結合の異性化方法。

【請求項39】 反応が反応性蒸留技術によって行われることを特徴とする、請求項36～38のうちのいずれか1項記載のオレフィンの二重結合の異性化方法。

【請求項40】 不純物として分枝状アルファオレフィンを含むオレフィン混合物の精製方法からなることを特徴とする、請求項14または15記載の酸触媒方法。

【請求項41】 炭素原子数4～30を有するオレフィン混合物を処理することを特徴とする、請求項40記載のオレフィン混合物の精製方法。

【請求項42】 使用されるプロンステッド酸の式中、Bがイオン液中に存在するアニオンA⁻と同じ化学的性質のアニオンであり、イオン液に対するプロンステッド酸のモル比が0.001～0.1/1であることを特徴とする、請求項40または41記載のオレフィン混合物の精製方法。

【請求項43】 反応が反応性蒸留技術によって行われることを特徴とする、請求項40～42のうちのいずれか1項記載のオレフィン混合物の精製方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、酸触媒方法（すなわち酸触媒存在下での反応方法）において触媒および溶媒として役立つ組成物に関する。

【0002】 さらに本発明は、前記組成物を使用する酸

触媒方法、より詳しくは芳香族炭化水素のアルキル化、オレフィンのオリゴマー化、イソブテンの二量化、イソパラフィンによるオレフィンのアルキル化、n-パラフィンのイソパラフィンへの異性化、n-オレフィンのイソオレフィンへの異性化、オレフィンの二重結合の異性化および不純物として分枝状アルファオレフィンを含むオレフィン混合物の精製に関する。

【0003】

【従来の技術】 酸触媒反応は、非常に重要な工業的反応であり、それらは、石油精製および石油化学の分野において適用が見出される。例として、特にLAB (Linear AlkylBenzene(直鎖状アルキルベンゼン)) の製造のための、芳香族炭化水素のアルキル化が挙げられる。該直鎖状アルキルベンゼンは、生分解性洗浄剤の合成用の基本的な中間体である。

【0004】 特に芳香族炭化水素のアルキル化に関する、従来方法によって使用される酸触媒は、ルイス酸および/またはプロンステッド酸である。最も一般的に使用される酸触媒は、フッ化水素酸 (HF)、濃硫酸 (H₂SO₄)、三フッ化ホウ素 (BF₃)、三塩化アルミニウム (AlCl₃)、ゼオライトのような固体触媒、あるいはこれら異なる酸の組み合わせである。しかしながら、これら酸の使用は、特に環境保護を目指して次第に厳しくなる測定の故、不都合を示す。例えば毒性、揮発性および腐食性であるHFを使用することは、操業者および設備に対する安全性の大がかりな測定を意味する。ほとんど活性でない、濃硫酸は、大きな酸容積の使用を必要とする。該容積は、主として無機塩である廃棄物を生じ、該無機塩は、廃棄される前に環境規準に合わせられねばならない。しかしながら、さらに工業的に広く使用される、純粋あるいは塩基と共に錯形成される三塩化アルミニウム（多くの場合”red oils”「レッド オイル」）と呼ばれる）は、大量に消費される。さらに、この型の触媒は、反応生成物から容易に分離されない。従って、生成物の回収は、触媒破壊の後に行われる。このことは、一方において、廃棄物を大量に生じ、他方において、プロセスに対する追加コストとなって現れる。その結果、これらの触媒の代わりをするために、徹底的な探究が繰り広げられる。

【0005】 ゼオライトのような固体触媒は、物質の分離および触媒の再循環に関する改善をもたらすが、多くの場合より高い反応温度を要する。

【0006】 他方では、イソブテンの二量体（2,4,4-トリメチル-1-および-2-ペンテン）が、商業的利点を有する種々の物質の製造に関して有益な中間体であることが知られている。

【0007】 2,4,4-トリメチル-1-および-2-ペンタンは、トリメチルペンテンの水素化によって得られるものでありかつガソリンの再配合について探究される添加剤を構成する〔硫黄、芳香族化合物およびオレ

フィンの不在、並びに弱い揮発性は、高いオクタン価を付加する：モーター法オクタン価（RON）＝リサーチ法オクタン価（RON）＝100】。

【0008】従って、イソブテンの選択的二量化、ついで行われる、得られた物質の、高オクタン価を有する2, 4, 4-トリメチルベンタンへの水素化は、i) 環境的理由のためにカリフォルニア州において事実上排除されている、MTBE（メチル-tert-ブチルエーテル：RON=118；MON=100）の代わりをすることを可能にし、かつii) 接触クラッキング（FCC）方法あるいは水蒸気クラッキング方法のC4留分により生じた、MTBEの製造用原料であるイソブテンの使用を可能にする有益な手段を構成する。

【0009】イソブテンの二量化（オリゴマー化）は、酸によって触媒される発熱性反応である。種々の酸が文献に記載されている。例えばそれらは、硫酸、またはそれらの誘導体、塩素含有またはフッ素含有アルミナ、ゼオライト、シリカ・アルミナ等である。しかしながら、工業的に最も典型的に使用される酸は、（一般に担持されたすなわち"solid phosphoric acid"（固体磷酸）SAPである）磷酸、およびイオン交換樹脂("ion exchange resins" IER、Snamprogettiによってライセンス化されたSP-イソエーテル方法あるいはUOPによって提案されるInAk方法）である。

【0010】これらの方針に関連する主な困難性は、二量体における優れた選択率を得ることである。実際、反応の発熱性は、多くの場合調節するのが困難であり、かつイソブテンから同時進行の反応によって得られる（主としてC12オレフィンおよびC16オレフィンである）オリゴマーの生成を誘発する。これらのオリゴマーは、非常に高い沸点を有しつつ再配合ガソリンに要求される規格から外れて、あるいは該規格のすれすれにおいて見出される。さらに、これらのオリゴマーは、触媒の失活を招く。

【0011】文献における種々の研究論文には、これらのオリゴマーの生成を最小限にするためのいくつかの解決策が記載されている。

【0012】イオン交換樹脂（Amberlyst-15型またはAmberlyst-35型）の場合には、希釈剤（または溶媒）の使用が多くの場合推奨される。二量体の選択率は、該溶媒の選択に依存する。最も効果的な添加剤は、アルコールであり（米国特許US-A-5877372；US-A-4100220）、これによって、エーテルの共同生産すなわちエーテル類（米国特許US-A-4447668において、MTBE、ETBE等）を生じる。Snamprogettiの業績（M. Marchionna and al. Catal. Today, 65(2001) 397-403頁、GB-A-2325237）を挙げることができる。

【0013】それらにおいては、MTBEの既存装置を

再使用する目的における、MTBEまたはMeOHの添加の影響が研究されている。このようにして、トリメチルベンゼンの有益な選択率は達成されうるが、多くの場合イソブテンの転換率は85%未満である。

【0014】国際特許出願WO-A-01/51435には、イソブテンが、tert-ブチルアルコールの脱水によって生成される一連の方法が記載されている。イソブテンは、希釈剤としてtert-ブチルアルコール（選択性の助触媒）およびアルカン（ブタンまたはイソブタン）の存在下にAmberlyst-15型（登録商標）樹脂によって好ましくは二量化される。飽和アルコールの存在は、エーテルの生成に不利に働き、反応速度も低下させる。

【0015】国際特許出願WO-A-01/46095には、ブテンの存在下にイソブテンを選択的に転換するベータ・ゼオライトを含む触媒を用いてC4留分からイソオクタンを製造するための方法が記載されている（ブテン転換率<10%）。しかしながら、実施例に記載されているC8の選択率は60%を越えない。さらに触媒の寿命期間は、記載されていない。

【0016】上に記載されたすべての方法は、イソブテンの1回当たりの高い転換率に対して非常に低いトリメチルベンゼンの選択率のような制限を有している。このことは、例えばイソブテンの再循環を必要とし、かつプロセスのコストを増加させる。より重質なオリゴマーによる、あるいは仕込原料中に含まれる不純物による「詰まり・機能低下」による触媒の早すぎる失活の危険性がある。その結果、スルホン樹脂の寿命期間は、MTBEの合成よりもトリメチルベンゼンの生産において、より短い。

【0017】さらにオレフィンの二重結合の異性化を可能にする非常に多様な触媒があることが知られている。これは、炭化水素の変換反応における最も容易な反応のうちの1つの反応であり、また反応の熱力学は低温での内部オレフィンの生成に有利であるので、このことは予期されないことではない。例として、1-ブテンの2-ブテンへの異性化（変性ゼオライトが使用される米国特許US-A-5237120）、あるいはさらには内部オレフィンを生成するための（米国特許US-A-4749819におけるC12～C18）直鎖状アルファオレフィンの異性化が挙げられる。しかしながら、既存触媒の多様性にも拘わらず、所望でない副生成物である、オレフィンのオリゴマーを生成しない（あるいはその生産を減少させて）優れた活性を伴ってオレフィンの二重結合の異性化を行うことの困難性が残されている。

【0018】要するに、多数の工業的方法によって、直鎖状アルファオレフィンが生産されるが、これらは直鎖状内部オレフィンと分枝状アルファオレフィンとの混合状で存在する。ビニリデンオレフィンとも呼ばれる、検討される分枝状アルファオレフィンは、一般式 $CH_2 = CRR'$ （式中、RおよびR'は、アルキル基である）

る)に一致するオレフィンである。

【0019】適用に応じて(例えば洗浄剤、低密度直鎖状ポリエチレン-すなわちLDPE-の製造用コモノマー、あるいはアルコールまたはアルデヒドの合成用前駆体の製造)、直鎖状オレフィンのできる限りの高純度を有することが望ましい。特にオレフィンが、同じ分子量と、近似する沸点とを有する場合、分枝状オレフィンからの直鎖状オレフィンの分離は、容易ではない。種々の特許(米国特許US-A-5789646、US-A-5095172および国際特許出願WO-A-99/29641)には、直鎖状オレフィン混合物からのビニリデンオレフィンの分離が記載されている。

【0020】組成物Q⁺ A⁻の非水性イオン液は、いくつかの定期刊行物の対象になっている(例えば、T. Welton, Chem. Rev. 1999年、99、2071)。遷移金属による触媒の溶媒として、あるいは液・液抽出を行うための抽出用溶媒としての多数の適用が見出される。溶媒および酸触媒としてのそれらの使用は、オルガノクロロアルミニート酸型のイオン液について特に記載されており、かつ芳香族炭化水素のアルキル化に適用されている。従って、国際特許出願WO-A-95/21806、WO-A-98/03454およびWO-A-00/41809には、LABとして、アルキル芳香族化合物、例えばベンゼンおよびドデセンからのドデシルベンゼン、あるいはベンゼンとエチレンとの反応によるエチルベンゼンの生産方法が記載されている。文献ヨーロッパ特許EP-A-693088およびEP-B-576323には、酸触媒によるオレフィンの転換方法が記載されており、該方法は、その全体において触媒としてハロゲン化第4アソニウムおよび/または第1、第2または第3アミンのハロゲン化水素塩および/またはハロゲン化第4ホスホニウムと、ハロゲン化アルミニウムのようなルイス酸、例えば三塩化アルミニウムとを接触させることにより生じた非水性イオン液が使用される。さらに、これら液体触媒は、改善的に芳香族炭化水素と予備混合されてもよい。

【0021】非水性イオン液は、さらにイソブタンによるオレフィンのアルキル化(米国特許US-A-5750455)、あるいは合成潤滑剤の製造(ヨーロッパ特許EP-A-791643)に適用されうる。

【0022】これら液体触媒系の利点は、これら系は反応生成物とほとんど混和しないものであり、かつデカントすることによって分離されうるものであることがある。従って、触媒相は、再循環されて、再使用されてよい。こうして触媒の消費量は削減される。しかしながら、これら系は、さらに制限を示す。例えば、これらイオン媒質は、湿度に敏感である。プロトンの存在下に、イオン媒質は、媒質中に潜在的に存在するAlCl₃との反応によって塩酸を生じる。このことは、塩素含有有機不純物の生成を引き起こしかつ生成物を汚染する。

【0023】国際特許出願WO-A-00/16902には、酸に対する前記窒素含有または燐含有化合物の比が、1/1未満であるような量で該窒素含有(例えば第4アミンまたは第4アソニウム)あるいは燐含有化合物と、プロンステッド酸との反応によって得られるルイス酸を含まないイオン液の使用が記載されている。これら媒質は、ベンゼンと1-デセンとのアルキル化を特に触媒するのに使用される。

【0024】

【発明の構成】組成物Q⁺ A⁻のイオン液中に、HBで表される少なくとも1つのプロンステッド酸を添加することによって(該組成物において、AおよびBが同一である場合、イオン液に対するプロンステッド酸のモル比は、1/1未満である)、酸触媒反応に対して触媒および溶媒として使用される液体組成物が生じる。例として、それらを、より詳しくは芳香族炭化水素のアルキル化、オレフィンのオリゴマー化、イソブテンの二量化、イソパラフィンによるオレフィンのアルキル化、n-パラフィンのイソパラフィンへの異性化、n-オレフィンのイソオレフィンへの異性化、オレフィンの二重結合の異性化および不純物として分枝状アルファオレフィンを含むオレフィン混合物の精製に使用してもよい。

【0025】これら触媒・溶媒の使用は、いくつかの利点を示す。イオン液中に溶解されたプロンステッド酸は、プロトンを放出し、該プロトンは、そのアニオンA⁻の弱い求核力のため媒質によってほとんど溶媒とされていない。プロンステッド酸の強度は、一方におけるプロトン(強酸)を放出する迅速性と、他方における周辺媒質による該プロトンの溶媒和の強度とに依存して、高められており、このことによって、酸触媒のより高い活性を生じる。

【0026】さらに芳香族炭化水素のアルキル化、オレフィンのオリゴマー化、イソブテンの二量化、イソパラフィンによるオレフィンのアルキル化、n-パラフィンのイソパラフィンへの異性化およびn-オレフィンのイソオレフィンへの異性化のような酸触媒反応によって生成される物質は、一般にプロンステッド酸を含むイオン液とはほとんど混和しない。

【0027】さらに、第1反応物質のイオン相中の溶解度は、多くの場合反応体の溶解度よりも低いので、これら反応中間体は、形成されるとすぐに、別の反応体分子と連続的に反応ができなくなる前に、触媒相から抽出される。従って、選択率は、改善される。

【0028】本発明の対象は、一般式Q⁺ A⁻(式中、Q⁺は有機カチオンであり、A⁻はアニオンである)のイオン特性を有する非水性液体媒質(「融解塩」型媒質)中に溶解された、HBで表される少なくとも1つのプロンステッド酸を含む、触媒および溶媒として役立つ組成物である。AおよびBが、同じ化学的性質のアニオンである場合、該組成物は、イオン液に対するプロンス

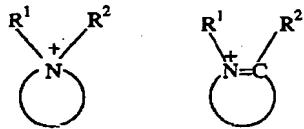
テッド酸のモル比が1/1未満であるようなものである。

【0029】本発明の別の対象は、前記触媒組成物を使用する酸触媒の種々の反応方法からなる。

【0030】例として、前記組成物を、より詳しくは芳香族炭化水素のアルキル化、オレフィンのオリゴマー化、イソブテンの二量化、オレフィンによるイソブタンのアルキル化、n-パラフィンのイソパラフィンへの異性化、n-オレフィンのイソオレフィンへの異性化、オレフィンの二重結合の異性化および不純物として分枝状アルファオレフィンを含むオレフィン混合物の精製の方法において使用することが可能である。

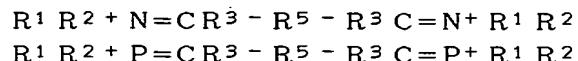
【0031】本発明によるプロンステッド酸が溶解されている「融解塩」型媒質は、一般式 $Q^+ A^-$ （式中、 Q^+ は、第4アンモニウムおよび/または第4ホスホニウムおよび/またはトリアルキルスルホニウムであり、 A^- は、低温すなわち150°C以下で液体塩を形成しうる、非配位子として公知のあらゆるアニオンである）を有する。

【0032】本発明の枠内において使用可能なアニオン A^- は、好ましくはテトラフルオロボレート、テトラアルキルボレート、ヘキサフルオロホスフェート、ヘキサフルオロアンチモネート、アルキルスルホネート（例えばメチルスルホネート）、パーフルオロアルキルスルホ



【0034】（式中、環は、原子数4～10、好ましくは原子数5～6で構成され、 R^1 および R^2 は、上記のように定義される）を有する、窒素および/または燐の原子数1、2または3を有する窒素含有複素環または燐含有複素環に誘導されるものである。

【0035】さらに第4アンモニウムまたは第4ホスホニウムは、一般式：



（式中、 R^1 、 R^2 および R^3 は、同一または異なって、上記のように定義され、 R^5 は、アルキレン残基またはフェニレン残基である）のうちのいずれか1式に一致するカチオンからなるものである。

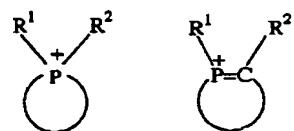
【0036】 R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 基として、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、第2ブチル、第3ブチル、アミル、メチレン、エチリデン、フェニルまたはベンジル基が挙げられる。 R^5 は、メチレン、エチレン、プロピレンまたはフェニレン基であってよい。

【0037】アンモニウムカチオンおよび/またはホスホニウムカチオンは、好ましくはN-ブチルピリジニウ

メート（例えばトリフルオロメチルスルホネート）、フルオロスルホネート、スルホネート、ホスフェート、パーフルオロアセテート（例えばトリフルオロアセテート）、パーフルオロアルキルスルホニアミド（例えばビーストリフルオロメタンースルホニルアミドN $(CF_3SO_2)_2^-$ ）、フルオロスルホニアミド、パーフルオロアルキルスルホメチド（例えばトリスーストリフルオロメタンスルホニルメチドC $(CF_3SO_2)_3^-$ ）およびカルボランのアニオンから選ばれる。

【0033】本発明により使用される第4アンモニウムおよび/または第4ホスホニウムは、好ましくは一般式 $NR^1 R^2 R^3 R^4 +$ および $PR^1 R^2 R^3 R^4 +$ 、あるいは一般式 $R^1 R^2 N = CR^3 R^4 +$ および $R^1 R^2 P = CR^3 R^4 +$ （式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 は、同一または異なって、水素原子（ただし $NR^1 R^2 R^3 R^4 +$ については、カチオン NH_4^+ を除く）であり、好ましくは唯一の置換基が水素原子であるか、あるいは炭素原子数1～12を有する炭化水素残基、例えば炭素原子数1～12を含む、飽和または不飽和アルキル基、シクロアルキル基または芳香族基、アリール基、アルカリール基またはアラルキル基である）に一致する。さらにアンモニウムおよび/またはホスホニウムは、一般式：

【化2】



ム、N-エチルピリジニウム、3-ブチル-1-メチルイミダゾリウム、ジエチルピラゾリウム、3-エチル-1-メチルイミダゾリウム、ピリジニウム、トリメチルフェニルアンモニウム、テトラブチルホスホニウムおよびメチルエチルピロリジニウムからなる群から選ばれる。

【0038】本発明によって使用されるトリアルキルスルホニウムは、一般式 $SR^1 R^2 R^3 +$ （式中、 R^1 、 R^2 および R^3 は、同一または異なって、炭素原子数1～12を有する炭化水素残基、例えば炭素原子数1～12を含む、飽和または不飽和アルキル基、シクロアルキル基または芳香族基、アリール基、アルカリール基またはアラルキル基である）を有する。

【0039】本発明によって使用可能なイオン液の例として、ヘキサフルオロ燐酸-N-ブチルピリジニウム、テトラフルオロホウ酸-N-エチルピリジニウム、ヘキサフルオロアンチモン酸-3-ブチル-1-メチルイミダゾリウム、ヘキサフルオロ燐酸-3-ブチル-1-メチルイミダゾリウム、トリフルオロメチルスルホン酸-3-ブチル-1-メチルイミダゾリウム、フルオロスルホン酸ピリジニウム、ヘキサフルオロ燐酸トリメチルフ

エニルアンモニウム、ビストリフルオロメチルスルホニルアミド-3-ブチル-1-メチルイミダゾリウム、ビストリフルオロメチルスルホニルアミドトリエチルスルホニウム、ビストリフルオロメチルスルホニルアミドトリブチルヘキシルアンモニウム、トリフルオロ酢酸-3-ブチル-1-メチルイミダゾリウムおよびビストリフルオロメチルスルホニルアミド-3-ブチル-1,2-ジメチルイミダゾリウムが挙げられる。これら塩は、単独または混合状で使用されてよい。該塩は、触媒および溶媒の機能を有する。

【0040】本発明によって使用されるプロンステッド酸は、少なくとも1つのプロトンを提供しうる酸有機化合物であるとして定義される。これらプロンステッド酸は、一般式HB(式中、Bはアニオンである)を有する。

【0041】アニオンBは、好ましくはテトラフルオロボレート、テトラアルキルボレート、ヘキサフルオロホスフェート、ヘキサフルオロアンチモネート、アルキルスルホネート(例えばメチルスルホネート)、パーフルオロアルキルスルホネート(例えばトリフルオロメチルスルホネート)、フルオロスルホネート、スルホネット、ホスフェート、パーフルオロアセテート(例えばトリフルオロアセテート)、パーフルオロアルキルスルホニアミド(例えばビストリフルオロメタンスルホニルアミドN(CF_3SO_2)₂⁻)、フルオロスルホニアミド、パーフルオロアルキルスルホメチド(例えばトリス-トリフルオロメタンスルホニルメチルC(CF_3SO_2)₃⁻)およびカルボランのアニオンから選ばれる。

【0042】本発明によって使用されるプロンステッド酸は、単独または混合状で使用されてよい。

【0043】本発明によって使用されるプロンステッド酸の式中、Bは、イオン液中に存在するアニオンA⁻と同じ化学的性質を有する、あるいはアニオンA⁻の化学的性質とは異なる化学的性質を有するアニオンであってよい。第1の場合には、イオン液に対するプロンステッド酸のモル比は、1/1未満、例えば0.001/1~1/1である。いくつかの適用における有利な値は、例えば0.01/1~0.7/1であってよい。第2の場合には、このモル比は、例えば30/1までのすべての値を取るものである。さらに本発明の触媒組成物が使用される適用によれば、該触媒組成物は、少なくとも1つのルイス酸を含んでいてもよい。使用されるルイス酸は、イオン媒質中に可溶性であるルイス酸である。例として、トリス-トリフルオロメチルスルホン酸スカンジウム、トリス-トリフルオロメチルスルホン酸イッテルビウム、トリス(ビストリフルオロメタンスルホニルアミド)スカンジウム、三塩化アルミニウム、四塩化ジルコニウム、三塩化チタン、トリフェニルホウ素、三フッ化ホウ素および五フッ化アンチモンが挙げられる。

【0044】ルイス酸を使用する場合、イオン液中の該ルイス酸の濃度は、臨界的ではない。該濃度は、有利にはイオン液1リットル当たりルイス酸化合物1~500ミリモル、好ましくは1リットル当たり2~200ミリモル、より好ましくは1リットル当たり2~100ミリモル、さらには2~50ミリモルである。

【0045】本発明による触媒組成物中に入る化合物は、任意の順序で混合されてよい。混合は、一回の接触と、その後の均一液体の形成までの攪拌とによって行われてよい。該混合は、触媒の適用について使用される反応器の外部において、あるいは該反応器内で行われてよい。

【0046】本発明によれば、上記で定義された触媒組成物は、より詳しくは酸触媒方法において、特に芳香族アルキル化方法、オレフィンのオリゴマー化方法、イソブテンの二量化方法、オレフィンによるイソブタンのアルキル化方法、n-パラフィンのイソパラフィンへの異性化方法、n-オレフィンのイソオレフィンへの異性化方法において、並びにオレフィンの二重結合の異性化方法および不純物として分枝状アルファオレフィンを含むオレフィン混合物の精製方法において使用される。

【0047】本発明の触媒組成物を用いる酸触媒方法において、反応体と触媒組成物との容積比は、0.1/1~1000/1、好ましくは1/1~100/1であってよい。これは、優れた選択率を得るように選ばれるものである。

【0048】反応が行われる温度は、一般に-50~200°Cである。該温度は、有利には100°C未満である。

【0049】反応は、1つまたは複数の反応段階を伴って閉鎖系、半開系で、あるいは連続して行われてよい。反応器の出口で、反応物質を含む有機相は分離される。

【0050】さらに、これらの方法において、相の優れた分離を可能にするイオン液と混和しない、あるいは部分的に混和する脂肪族炭化水素のような有機溶媒を触媒組成物に添加してもよい。好ましくは該方法は、水の不存在下に行われる。

【0051】本発明によれば、上記で定義された触媒組成物を用いる酸触媒方法は、オレフィンによる芳香族炭化水素のアルキル化方法からなってよい。

【0052】使用されるアルキル化剤は、例えば炭素原子数2~20を有するオレフィンである。これらオレフィンは、より詳しくは、例えばエチレンのオリゴマー化によるアルファ-オレフィンの製造方法において、あるいはパラフィンの脱水素方法において得られるオレフィンのような、単独または混合状のエチレン、並びにブテン、1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセンおよび1-テトラデセンである。これらオレフィンは、純粋で使用されてよいし、あるいはアルカン

中に希釈されて使用されてよい。

【0053】・好ましくは、使用されたプロンステッド酸の式中、Bは、イオン液中に存在するアニオンA⁻と同じ化学的性質のアニオンである。この場合において、イオン液に対するプロンステッド酸のモル比は、1/1未満、有利には0.01/1~1/1である。

【0054】・さらに、この適用において用いられる触媒組成物は、上記で列挙されたルイス酸のような少なくとも1つのルイス酸を、記載された割合で含んでもよい。

【0055】・オレフィンおよび芳香族炭化水素のモル比は、0.05/1~100/1、好ましくは0.1/1~10/1であってよい。

【0056】・反応は、蒸気相の存在下にあるいは蒸気相の不存在下に行なわれてよい。圧力は、自己発生圧力である。該圧力もまた100MPaまで増加されてもよい。

【0057】・反応期間は、温度に依存しており、1分~10時間である。該期間は、転換率と選択率との間の優れた歩み寄りを見いだすように調整される。

【0058】さらに本発明によれば、上記で定義された触媒組成物を使用する酸触媒方法は、オレフィンの二量化、特にイソブテンの二量化方法から構成されてよい。

【0059】・好ましくは、使用されるプロンステッド酸の式中、Bはイオン液中に存在するアニオンA⁻と同じ化学的性質を有するアニオンである。この場合には、イオン液に対するプロンステッド酸のモル比は、0.1/1未満、例えば0.001/1~0.1/1である。

・二量化反応は、アルコールまたはエーテルの存在下に行なわれてよい。

【0060】・さらに該二量化反応は、反応性蒸留技術によって行なわれてよい。

【0061】・この方法によって得られた生成物は、種々の反応、例えば水素化、ヒドロホルミル化、オキシデーション、エーテル化、エポキシ化または水和によって後に変換されてもよい。

【0062】上記で定義された触媒組成物を用いる酸触媒方法は、オレフィンのオリゴマー化方法から構成されてよい。

【0063】・この方法は、一般に炭素原子数4~20を有するオレフィンに適用される。

【0064】・好ましくは、使用されるプロンステッド酸の式中、Bは、イオン液中に存在するアニオンA⁻と同じ化学的性質を有するアニオンである。この場合には、イオン液に対するプロンステッド酸のモル比は、一般に1/1未満、好ましくは0.1/1~1/1である。

・さらに、この適用において使用される触媒組成物は、上記で列挙されたルイス酸のような少なくとも1つのル

イス酸を、記載された割合で含んでもよい。

【0065】さらに上記で定義された触媒組成物を用いる酸触媒方法は、オレフィンの二重結合の異性化方法から構成されてよい。

【0066】・この方法は、炭素原子数4~30を有する純粹または混合状オレフィンに適用される。

【0067】・好ましくは、使用されるプロンステッド酸の式中、Bは、イオン液中に存在するアニオンA⁻と同じ化学的性質のアニオンである。この場合において、イオン液に対するプロンステッド酸のモル比は、1/1未満、好ましくは0.001/1~1/1である。

【0068】・反応は、反応性蒸留技術によって行なわれてよい。

【0069】さらに上記で定義された触媒組成物を用いる酸触媒方法は、一般式 $\text{CH}_2=\text{CR}'\text{R}''$ （式中、RおよびR'は、アルキル残基である）に一致する、ビニリデンオレフィンとも呼ばれる、分枝状アルファオレフィンを不純物として含むオレフィン混合物の精製方法からなってよい。

【0070】・この方法は、炭素原子数4~30を有するオレフィン混合物を含む仕込原料に適用される。該混合物中に含まれるビニリデンオレフィンの割合は、一般に0.05~50%、好ましくは0.05~10%である。

【0071】・好ましくは、使用されるプロンステッド酸の式中、Bは、イオン液中に存在するアニオンA⁻と同じ化学的性質のアニオンである。この場合において、イオン液に対するプロンステッド酸のモル比は、1/1未満、好ましくは0.001/1~0.1/1である。

【0072】・方法は、反応性蒸留技術によって行なわれてよい。

【0073】さらに上記に記載された触媒組成物を用いる酸触媒方法は、少なくとも1つのオレフィンとイソパラフィンとのアルキル化反応によるパラフィン系炭化水素の製造方法からなってよい。

【0074】・この方法によって使用可能なイソパラフィンは、より詳しくはイソブタン、2-メチルブタン、2-メチルペンタンおよび3-メチルペンタンである。

【0075】・この方法によって使用可能なオレフィンは、より詳しくはエチレン、プロピレン、n-ブテン、イソブテン、n-ペンテンおよびイソペンテンである。

【0076】・イソパラフィンおよびオレフィンは、別々にあるいは混合状で導入されてよい。

【0077】オレフィンに対するイソパラフィンのモル比は、例えば2/1~100/1、より有利には10/1~50/1、好ましくは5/1~20/1である。

【0078】・好ましくは、反応温度は、-20~+30°Cである。

【0079】・好ましくは、使用されるプロンステッド酸の式中、Bは、イオン液中に存在するアニオンAの化

学的性質とは異なる化学的性質のアニオンである。この場合において、イオン液に対するプロンステッド酸のモル比は、1/1を越え、好ましくは1/1~30/1である。

【0080】・さらに本発明によって使用される触媒組成物は、上記で列挙されたルイス酸のような少なくとも1つのルイス酸を記載された割合で含んでもよい。

【0081】

【発明の実施の形態】次の実施例は、本発明を例証するが、その範囲を限定するものではない。

【0082】1/芳香族アルキル化

【実施例1-1：触媒系の調製】塩化1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムと、ビス(トリフルオロメチルスルホニル)アミドリチウムとから調製したビス(トリフルオロメチルスルホニル)アミド1-ブチル-3-メチルイミダゾリウム($BMI^+CF_3SO_3^-$)2.46g(5.87ミリモル)(M.Grätzelによって「無機化学」(Inorganic Chemistry)、1996年、143、1168に記載)と、予め昇華したHNTf₂酸0.907g(3.22ミリモル)とを、グローブボックスの不活性雰囲気下に室温で混合した。混合物を数分間攪拌して、無色清澄な溶液を生じた。

【0083】【実施例1-2：o-キシレンのアルキル化】実施例1-1で調製した触媒混合物3.03gを含むSchlenk管に、o-キシレン4.35mL(35.65ミリモル)と、1-ヘキセン0.6mL(4.77ミリモル)とを(2つとも予め蒸留)含む混合物をアルゴン雰囲気下に室温で導入した。オレフィン・芳香族炭化水素混合物は、イオン液に混和しない上部相を形成した。磁性棒を用いて室温で強く攪拌した。3時間の終了時に、攪拌を停止して、若干の浮遊相を採取し、それを、ガスクロマトグラフィーによって分析した。1-ヘキセンの98%を、モノアルキル化の生成物54%と、ジアルキル化の生成物0.3%とを含む混合物に転換した。残部は、2-および3-ヘキセン混合物であった。

【0084】【実施例1-3：実施例1-2の系の再使用】実施例1-2の有機浮遊相全体を抜き出した。o-キシレン3.89mL(31.87ミリモル)と、1-ヘキセン0.6mL(4.70ミリモル)とを(2つとも予め蒸留)含む混合物を添加した。実施例1-2におけるように操作を行った。3時間の終了時に、攪拌を停止して、若干の浮遊相を採取し、それを、ガスクロマトグラフィーによって分析した。1-ヘキセンの93%を、モノアルキル化の生成物48%と、ジアルキル化の生成物0.6%とを含む混合物に転換した。残部は、2-および3-ヘキセン混合物であった。

【0085】2/二量化

【実施例2-1：触媒系 $BMI-CF_3SO_3^-/HN(CF_3SO_2)_2$ の調製】1-ブチルイミダゾールと、トリフレートメチルとから調製した、水25ppmを含むトリフルオロメチルスルホネート(トリフレート $CF_3SO_3^-$)1-ブチル-3-メチルイミダゾリウム($BMI^+CF_3SO_3^-$)8.50g(6mL)と、ビス-トリフリルアミド酸HN($CF_3SO_2)_2$ 0.23g(0.82ミリモル)とを不活性雰囲気下に室温で混合した。混合物を数分間攪拌して、酸を2.7重量%含む清澄な溶液を生じた。

mを含むトリフルオロメチルスルホネート(トリフレート $CF_3SO_3^-$)

1-ブチル-3-メチルイミダゾリウム($BMI^+CF_3SO_3^-$)8.50g(6mL)と、ビス-トリフリルアミド酸HN($CF_3SO_2)_2$ 0.23g(0.82ミリモル)とを不活性雰囲気下に室温で混合した。混合物を数分間攪拌して、酸を2.7重量%含む清澄な溶液を生じた。

【0086】【実施例2-2：実施例2-1の触媒組成物を用いるイソブテンの二量化】予め乾燥炉で乾燥され、減圧下に取り出された、磁性棒を備える容積50mLのFisher-Porter管に、実施例2-1において調製した混合物の全体をアルゴン雰囲気下に導入した。次いでイソブテン95%と、n-ブタン5%とを含む液体仕込原料30mLを室温で導入した。次いで攪拌を開始した(反応時間ゼロ)。反応を開始した。25°Cで52分間の反応の後に、攪拌を停止した。ガス相を、完全に回収し、VPC(気相クロマトグラフィー)(PONA塔、25°C等温)によって分析した。出発イソブテン85%を転換した。有機浮遊相を、イオン液相から分離し、場合によっては酸痕跡を除去するための水酸化ナトリウム(10N)での処理と、MgSO₄についての乾燥の後に(外部規準としてヘブタンを用いて)VPCによって分析した。該有機浮遊相は、2,4,4-トリメチルベンタン83%と、三量体(C12)16%とで構成されていた。

【0087】【実施例2-3：触媒系 $BMI-CF_3SO_3^-/CF_3SO_3H$ の調製】1-ブチルイミダゾールと、トリフレートメチルとから調製した、水25ppmを含むトリフルオロメチルスルホネート(トリフレート $CF_3SO_3^-$)1-ブチル-3-メチルイミダゾリウム($BMI^+CF_3SO_3^-$)8.50g(6mL)と、トリフリック酸(CF_3SO_3H)0.12g(0.8ミリモル)とを不活性雰囲気下に室温で混合した。混合物を数分間攪拌して、酸を1.4重量%含む清澄な溶液を生じた。

【0088】【実施例2-4：実施例2-3の触媒組成物を用いるイソブテンの二量化】予め乾燥炉で乾燥され、減圧下に取り出された、磁性棒を備える容積50mLのFisher-Porter管に、実施例2-3において調製した混合物の全体をアルゴン雰囲気下に導入した。次いでイソブテン95%と、n-ブタン5%とを含む液体仕込原料30mLを室温で導入した。次いで攪拌を開始した(反応時間ゼロ)。反応を開始した。25°Cで95分間の反応後に、攪拌を停止した。ガス相を、完全に回収し、VPC(PONA塔、25°C等温)によって分析した。出発イソブテン79%を転換した。有機浮遊相を、イオン液相から分離し、実施例2-2においてのように分析した。該有機浮遊相は、2,4,4-トリメチルベンタン86%と、三量体(C12)14%とで構成され

ていた。

【0089】[実施例2-5： 実施例2-4の系の再使用] 実施例2-4の有機浮遊相全体を抜き出した。イソブテン95%と、n-ブタン5%とからなる仕込原料30mLを添加した。実施例2-4におけるように操作を行った。12分間の反応の後に、イソブテンの転換率は36%であり、二量体の選択率は88%であった。

【0090】[実施例2-6： 実施例2-5の系の再使用] 実施例2-5の有機浮遊相全体を抜き出した。イソブテン95%と、n-ブタン5%とからなる仕込原料30mLを添加した。実施例2-4におけるように操作を行った。45分間の反応の後に、イソブテンの転換率は67%であり、二量体の選択率は89%であった。

【0091】[実施例2-7： 実施例2-6の系の再使用] 実施例2-6の有機浮遊相全体を抜き出した。イソブテン95%と、n-ブタン5%とからなる仕込原料30mLを添加した。実施例2-4におけるように操作を行った。95分間の反応後に、イソブテンの転換率は70%であり、二量体の選択率は88%であった。

【0092】[実施例2-8： 実施例2-7の系の再使用] 実施例2-7の有機浮遊相全体を抜き出した。イソブテン95%と、n-ブタン5%とからなる仕込原料30mLを混合物に添加した。実施例2-4におけるように操作を行った。95分間の反応の後に、イソブテンの転換率は67%であり、二量体の選択率は89%であった。

【0093】[実施例2-9： 実施例2-8の系の再使用] 実施例2-8の有機浮遊相全体を抜き出した。イソブテン95%と、n-ブタン5%とからなる仕込原料30mLを添加した。実施例2-4におけるように操作を行った。95分間の反応後に、イソブテンの転換率は68%であり、二量体の選択率は88%であった。

【0094】[実施例2-10： イソブテン・1-ブテン混合物の二量化] 実施例2-3において記載された混合物と同一の混合物を調製した。該混合物の8.50g(6mL)をFisher-Porter型管に注入した。ついで、n-ブタン3.3%、1-ブテン4.8.2%およびイソブテン4.8.5%を含む液体仕込原料(30mL)を導入した。実施例2-4のように行なった。150分の反応後に、ガス相の分析を、気相クロマトグラフィー(VPC)によって行った。イソブテンの転換率は86%であり、1-ブテンの共二量体への転換率は、5.1%であった。1-ブテンの0.7%は、2-ブテンに異性化された。液相を分離して分析した。該液相は、二量体82%、三量体17%および四量体1%で構成されていた。

【0095】[実施例2-11： 実施例2-10の塩の再使用] 実施例2-10の有機浮遊相全体を抜き出した。実施例2-10において使用した仕込原料と同一の仕込原料30mLを添加した。150分の反応後、イソ

ブテンの転換率は86%であり、1-ブテンの共二量体への転換率は、2.9%であった。1-ブテンの0.7%は、2-ブテンに異性化された。液相を分離して分析した。該液相は、二量体82%、三量体17%および四量体1%で構成されていた。

【0096】[実施例2-12： 実施例2-11の塩の再使用] 実施例2-11の有機浮遊相全体を抜き出した。実施例2-10において使用した仕込原料と同一の仕込原料30mLを添加した。150分の反応後、イソブテンの転換率は84%であり、1-ブテンの共二量体への転換率は、0.7%であった。1-ブテンの0.6%は、2-ブテンに異性化された。液相を分離して分析した。該液相は、二量体85%、三量体14%および四量体1%以下で構成されていた。

【0097】[実施例2-13： 実施例2-12の塩の再使用] 実施例2-12の有機浮遊相全体を抜き出した。実施例2-10において使用した仕込原料と同一の仕込原料30mLを添加した。150分の反応後、イソブテンの転換率は85%であり、1-ブテンの共二量体への転換率は、0.7%であった。1-ブテンの0.7%は、2-ブテンに異性化された。液相を分離して分析した。該液相は、二量体86%、三量体13%および四量体0.5%以下で構成されていた。

【0098】[実施例2-14： 触媒系B M I - N (CF_3SO_2)₂ / HN (CF_3SO_2)₂ の調製] 文献に記載されているように水中においてリチウム塩(LiNTf_2)の当量と、塩化1-ブチル3-メチルイミダゾリウムとの反応によって、ビストリフルオロメチルスルホニルアミド-1-ブチル-3-メチルイミダゾリウム(B M I - N T f_2)イオン液6mLを調製した。この塩に、酸 HNTf_2 1mg(0.004ミリモル)を添加した。酸0.01重量%を含む液体を室温で得た。

【0099】[実施例2-15： 触媒系B M I - N (CF_3SO_2)₂ / HN (CF_3SO_2)₂ を用いるイソブテンの二量化] 実施例2-14において調製した混合物に、(実施例2-2においてのように)イソブテン95%と、ブタン5%とを含む液体仕込原料30mLを添加した。次いで攪拌を開始した(反応時間ゼロ)。反応を開始した。25°Cで95分間の反応後に、攪拌を停止した。ガス相を、完全に回収し、気相クロマトグラフィー(VPC: PONA塔、25°C等温)によって分析した(PONA塔、25°C等温)。出発イソブテン7.6%を転換した。有機浮遊相を分離した。該有機浮遊相は、2, 4, 4-トリメチルベンゼン77%と、三量体(C_12)20%とで構成されていた。

【0100】3/オリゴマー化[実施例3-1： 触媒系[B M I] [$(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$] / HN (CF_3SO_2)₂ (重量70/30)の調製] 塩化1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムと、ビス(トリフルオロメ

チルスルホニル)アミドリチウムとから調製した、水10 ppmを含むビス(トリフルオロメチルスルホニル)アミド-1-ブチル-3-メチルイミダゾリウム([BMI]⁺[(CF₃SO₂)₂N]⁻)6.42g(15.3ミリモル)と、ビストリフリルアミド酸(CF₃SO₂)₂NH 2.74g(9.75ミリモル)とを不活性雰囲気下に室温で混合した。混合物を数分間攪拌して、酸を29.91重量%含む清澄な溶液を生じた。

【0101】[実施例3-2: 実施例3-1の組成物を用いるイソブテン/1-ブテンのオリゴマー化] 予め乾燥炉で乾燥され、減圧下に取り出された、磁性棒を備える容積50mLのFisher-Porter管に、実施例3-1において調製した混合物の6mL(すなわち9.16g)をアルゴン雰囲気下に導入した。次いでイソブテン48.5%と、1-ブテン48.2%と、n-ブタン(内部標準)3.3%とを含む液体仕込原料30mLを室温で導入した。次いで攪拌を開始した(反応時間ゼロ)。反応の開始は、52.9℃までの系の温度上昇となって現れた。35分間の反応後に、攪拌を停止した。ガス相を、完全に回収し、VPC(PONA塔、25℃等温)によって分析した。出発イソブテン99.0%と、1-ブテン51.2%とを転換した。有機浮遊相を、イオン液相から分離し、ついで該有機浮遊相を、場合によっては酸痕跡を除去するための水酸化ナトリウム(10N)で処理を行った。MgSO₄上での乾燥の後に(外部標準としてヘプタンを用いて)VPCによって分析した。該有機浮遊相は、二量体28.0%と、三量体51.3%と、四量体19.8%と、五量体0.9%とで構成されていた。

【0102】[実施例3-3: 実施例3-2の系の再使用] 実施例3-2の有機浮遊相全体を抜き出した。イソブテン48.5%と、1-ブテン48.2%と、n-ブタン3.3%とからなる仕込原料30mLを添加した。実施例3-2においてのように操作を行った。48分の反応後、イソブテンの転換率は97.8%であり、1-ブテンの転換率は、19.7%であった。反応生成物は、二量体32.5%と、三量体49.1%と、四量体16.0%と、五量体2.4%とを有していた。

【0103】4/二重結合の異性化

[実施例4-1: 触媒系[BMI][(CF₃SO₂)₂N]/HN(CF₃SO₂)₂(重量70/30)の調製]

塩化1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムと、ビス(トリフルオロメチルスルホニル)アミドリチウムとから調製した、水10 ppmを含むビス(トリフルオロメチルスルホニル)アミド-1-ブチル-3-メチルイミダゾリウム([BMI]⁺[(CF₃SO₂)₂N]⁻)5.095g(3.5mL)と、酸HN(CF₃SO₂)₂ 2.19g(7.79ミリモル)とを不活性雰囲気下に室温で混合した。混合物を数分間攪拌して、

酸を30.06重量%含む清澄な溶液を生じた。

【0104】[実施例4-2: 20℃で実施例4-1の組成物を用いる1-ヘキセンの異性化] 予め乾燥炉で乾燥され、減圧下に取り出された、磁性棒を備える容積30mLのSchlenk管に、実施例4-1で調製した混合物3.5mLをアルゴン雰囲気下に導入した。次いで室温で、ヘプタン2mL(内部標準)と、1-ヘキセン5mL(3.365g、40ミリモル)とを導入した。ついで、攪拌を開始し(反応時間ゼロ)、温度を20℃に維持した。20℃で5時間の反応後に、有機浮遊相を、イオン液相から分離して、VPC(PONA塔)によって分析した。1-ヘキセンの転換率は、92.9%に達した。反応生成物は、トランス-2-ヘキセン57.8%と、シス-3-ヘキセン22%と、シス-2-ヘキセン19.7%と、トランス-3-ヘキセン0.5%とで構成されていた。

【0105】[実施例4-3: 40℃で実施例4-1の組成物を用いる1-ヘキセンの異性化] 予め乾燥炉で乾燥され、減圧下に取り出された、磁性棒を備える容積30mLのSchlenk管に、実施例4-1で調製した混合物3.5mLをアルゴン雰囲気下に導入した。次いで室温で、ヘプタン2mL(内部標準)と、1-ヘキセン5mL(3.365g、40ミリモル)とを導入した。次いで系を、攪拌を開始する前に(反応時間ゼロ)40℃に維持した。40℃で5時間の反応後に、有機浮遊相を、イオン液相から分離して、VPC(PONA塔)によって分析した。1-ヘキセンの転換率は、98.6%に達した。反応生成物は、トランス-2-ヘキセン59.2%と、シス-3-ヘキセン23.6%と、シス-2-ヘキセン16.7%と、トランス-3-ヘキセン0.4%とで構成されていた。

【0106】[実施例4-4: 50℃で実施例4-1の組成物を用いる1-ヘキセンの異性化] 予め乾燥炉で乾燥され、減圧下に取り出された、磁性棒を備える容積30mLのSchlenk管に、実施例4-1で調製した混合物3.5mLをアルゴン雰囲気下に導入した。次いで室温で、ヘプタン2mL(内部標準)と、1-ヘキセン5mL(3.365g、40ミリモル)とを導入した。次いで系を、攪拌を開始する前に(反応時間ゼロ)50℃に維持した。50℃で5時間の反応後に、有機浮遊相を、イオン液相から分離して、VPC(PONA塔)によって分析した。1-ヘキセンの転換率は、98.8%に達した。反応生成物は、トランス-2-ヘキセン58.6%と、シス-3-ヘキセン23.6%と、シス-2-ヘキセン17.3%と、トランス-3-ヘキセン0.5%とで構成されていた。

【0107】5/直鎖状オレフィンの精製

[実施例5-1: 触媒系[BMI][(CF₃SO₂)₂N]/HN(CF₃SO₂)₂(重量99.81/0.19)の調製] 塩化1-ブチル-3-メチルイ

ミダゾリウムと、ビス(トリフルオロメチルスルホニル)アミドリチウムとから調製した、水10 ppmを含むビス(トリフルオロメチルスルホニル)アミド1-ブチル3-メチルイミダゾリウム([BMI][CF₃SO₂)₂N])7.27g(5mL)と、ビストリフリルアミド酸HN(CF₃SO₂)₂0.014g(0.005ミリモル)とを不活性雰囲気下に室温で混合した。混合物を数分間攪拌して、酸を0.19重量%含む清澄な溶液を生じた。

【0108】[実施例5-2: 実施例5-1の組成物を用いる1-ヘキセン/2-エチル-1-ブテン混合物の処理] 予め乾燥炉で乾燥され、減圧下に取り出された、磁性棒を備える容積30mLのSchlenk管に、実施例5-1で調製した混合物3mLをアルゴン雰囲気下に導入した。次いで室温で、ヘプタン2mL(内部標準)と、重量で1-ヘキセン96.6%および2-エチル-1-ブテン3.4%を含む混合物5mLとを導入した。反応温度を20°Cに維持した。攪拌の開始は、反応時間ゼロを構成した。20°Cで1時間の反応後に、有機浮遊相を、イオン液相から分離して、VPC(PONA塔)によって分析した。1-ヘキセンの転換率は、0.3%であった(異性化)。

【0109】2-エチル1-ブテンは、2-エチル-2-ブテンに100%転換された。

【0110】次いで、得られた生成物を蒸留した。2-エチル-1-ブテンを全く含まない1-ヘキセン98%を回収した。

【0111】[実施例5-3: 触媒系[BMI][CF₃SO₂)₂N]/HN(CF₃SO₂)₂(重量97.06/2.94)の調製] 塩化1-ブチル3-メチルイミダゾリウムと、ビス(トリフルオロメチルスルホニル)アミドリチウムとから調製した、水10 ppmを含むビス(トリフルオロメチルスルホニル)アミド-1-ブチル-3-メチルイミダゾリウム([BMI][CF₃SO₂)₂N])7.27g(5mL)と、ビストリフリルアミド酸HN(CF₃SO₂)₂0.22g(0.78ミリモル)とを不活性雰囲気下に室温で混合した。混合物を数分間攪拌して、酸を2.94重量%含む清澄な溶液を生じた。

【0112】[実施例5-4: 実施例5-3の組成物を用いる1-ヘキセン/2-エチル-1-ブテン混合物の処理] 予め乾燥炉で乾燥され、減圧下に取り出された、

磁性棒を備える容積30mLのSchlenk管に、実施例5-3で調製した混合物3mLをアルゴン雰囲気下に導入した。次いで室温で、ヘプタン2mL(内部標準)と、重量で1-ヘキセン96.6%および2-エチル-1-ブテン3.4%を含む混合物5mLとを導入した。反応温度を20°Cに維持した。攪拌の開始は、反応時間ゼロを構成した。20°Cで1時間の反応後に、有機浮遊相を、イオン液相から分離して、VPC(PONA塔)によって分析した。1-ヘキセンの2-および3-ヘキセンへの転換率は、8%であった。2-エチル-1-ブテンのC12オレフィン(45%)と、2-エチル-2-ブテン(55%)とへの転換率は100%であった。

【0113】6/脂肪族アルキル化

【実施例6-1: 触媒系[BMI][CF₃SO₂)₂N]/CF₃SO₃Hの調製】 塩化1-ブチル3-メチルイミダゾリウムと、ビス(トリフルオロメチルスルホニル)アミドリチウムとから調製した、水11ppmを含むビス(トリフルオロメチルスルホニル)アミド-1-ブチル-3-メチルイミダゾリウム([BMI]+[CF₃SO₂)₂N]-)3.74g(8.9ミリモル)と、トリフルオロメタンスルホン酸15.4g(102.7ミリモル)とを不活性雰囲気下に室温で混合した。混合物を数分間攪拌して、酸を80.5重量%含む清澄な溶液を生じた。

【0114】[実施例6-2: 実施例6-1の組成物を用いるイソブタンによる2-ブテンのアルキル化] 予め100°Cで乾燥され、減圧下に取り出された、磁性棒を備える容積125mLのFisher-Porter管に、実施例6-1において調製した混合物7mLと、イソブタン103mLおよびn-ブタン11mL(標準)を含む混合物とをアルゴン雰囲気下に導入した。-15°Cに冷却し、ついで2-ブテン16mLを、4mLのフラクション当たり15分で導入した。2時間の反応後、ガス相を回収し、計量化し、CPGによって分析した。有機浮遊相をデカントし、カニューレによって分離し、ついで重量を量った。さらに該有機浮遊相を、CPG(PONA塔)による水酸化ナトリウムでの中和後に分析した。全体取支は、生成物の次のような配分を生じた: すなわちC8未満の炭化水素28%と、C8炭化水素(2,2,4-トリメチルペンタンを94%有する化合物)52%と、C8を越える炭化水素20%とであった。

フロントページの続き

(51) Int.Cl.⁷

C07C 15/02

// C07B 61/00

識別記号

300

F I

C07C 15/02

C07B 61/00

(参考)

300

(31) 優先権主張番号 0209921

(32) 優先日 平成14年8月5日(2002. 8. 5)

(33) 優先権主張国 フランス(FR)

(72) 発明者 ドミニク コムルー

フランス国 ムードン リュ アベル ヴ
アシェ 32

(72) 発明者 オリヴィヤ マルタン

フランス国 ナンテール アヴニュー レ
ニン 42

(72) 発明者 リヨネル マニヤ

フランス国 リイル マルメゾン アヴニ
ュ エドゥワール ベラン 38

(72) 発明者 エマニュエル ペリエ

フランス国 ヴェリエール リュ マルセ
ル リヴィエール 14

Fターム(参考) 4G069 AA06 BA21A BA21B BA36A

BA43A BA44A BE16A BE17A

BE19B BE20A BE20B BE21A

BE21B BE22A BE22B BE28A

BE29A BE31A BE34A BE34B

BE35A BE36A BE38A CB25

CB27 CB28 CB47 CB62 CC11

CC14 FC08 FC10

4H006 AA02 AC21 BA52 BB61

4H039 CA10 CA20 CF10 CJ10